

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-252156

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-252156 ]

出 願 人

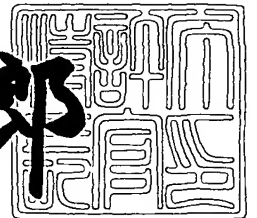
Applicant(s):

リンテック株式会社

2003年 6月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047685

【書類名】 特許願

【整理番号】 14P187

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 5/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都板橋区本町 2 3 - 2 3    リンテック株式会社内

    【氏名】 桜井 功

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都板橋区本町 2 3 - 2 3    リンテック株式会社内

    【氏名】 柴野 富四

【特許出願人】

    【識別番号】 000102980

    【氏名又は名称】 リンテック株式会社

    【代表者】 田中 郷平

【代理人】

    【識別番号】 100091292

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 増田 達哉

    【電話番号】 3595-3251

【選任した代理人】

    【識別番号】 100091627

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 朝比 一夫

    【電話番号】 3595-3251

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007593

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401844

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 貼着体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粘着剤層と、該粘着剤層に接合される剥離剤層とを有する貼着体であって、

前記粘着剤層が主としてポリウレタン樹脂で構成され、

前記剥離剤層が主としてポリオレフィン樹脂で構成され、かつ、

前記剥離剤層の前記粘着剤層との接合面は、J I S K 6 7 6 8 で規定される濡れ張力が  $33 \text{ mN/m}$  以下であることを特徴とする貼着体。

【請求項 2】 粘着剤層と、該粘着剤層に接合される剥離剤層とを有する貼着体であって、

前記粘着剤層が主としてポリウレタン樹脂で構成され、

前記剥離剤層が主としてポリオレフィン樹脂で構成され、かつ、

前記ポリオレフィン樹脂の密度が  $0.94 \text{ g/cm}^3$  以下であることを特徴とする貼着体。

【請求項 3】 粘着剤層と、該粘着剤層に接合される剥離剤層とを有する貼着体であって、

前記粘着剤層が主としてポリウレタン樹脂で構成され、

前記剥離剤層が主として密度が  $0.94 \text{ g/cm}^3$  以下のポリオレフィン樹脂で構成され、かつ、

前記剥離剤層の前記粘着剤層との接合面は、J I S K 6 7 6 8 で規定される濡れ張力が  $33 \text{ mN/m}$  以下であることを特徴とする貼着体。

【請求項 4】 前記粘着剤層を有する粘着シートのシリコン化合物の含有量が、 $500 \mu\text{g/m}^2$  以下である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の貼着体。

【請求項 5】 前記粘着シートの、 $85^\circ\text{C}$  における 30 分間の発生ガス量が  $20 \text{ mg/m}^2$  以下である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の貼着体。

【請求項 6】 前記粘着シートの、 $\text{NO}_x^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  の含有量の総計が、 $20 \text{ mg/m}^2$  以下である請求項 1 ない

し 5 のいずれかに記載の貼着体。

【請求項 7】 前記粘着剤層を有する粘着シートの前記粘着剤層の面側に、前記剥離剤層を有する剥離シートが貼着された請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の貼着体。

【請求項 8】 前記粘着剤層を有する粘着シートの前記粘着剤層と反対の粘着シート基材の面側に、前記剥離剤層を有するものである請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の貼着体。

【請求項 9】 前記粘着シート基材は、プラスチックフィルムまたは無塵紙で構成されている請求項 7 または 8 に記載の貼着体。

【請求項 10】 前記粘着シート基材の少なくとも片側の面に、帯電防止層を有する請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の貼着体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、貼着体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

粘着テープもしくはラベル等の貼着体には、その取り扱いを容易にするため、通常、その粘着面に剥離シートを貼合せている。一層物の粘着テープの場合には、粘着テープ背面に剥離剤層を設けている。

【0003】

従来の粘着剤層にはポリ（メタ）アクリル酸エステル系や天然ゴム系・合成ゴム系が使用されていた。これらの粘着剤の多くは、シリコーン樹脂（シリコーン化合物）で構成された剥離剤層を有する剥離シートと組み合わせて使用されている。

【0004】

ところがシリコーン樹脂で構成された剥離剤層を有する貼着体では、以下のようないかなる不具合があった。

【0005】

#### 1) 剥離剤層表面への筆記性

段ボールの封函などで粘着テープとして使用した場合、宛名や内容物を粘着テープ上に書こうとしても、シリコーン樹脂の表面はインキを弾くため、剥離剤層表面に記入することは難しい。

【 0 0 0 6 】

#### 2) 剥離剤層表面の滑り

段ボールの封函などで粘着テープとして使用した場合、この封函した段ボールをパレット等に積み上げることがある。しかし、粘着テープの剥離剤層面が滑ることから荷崩れの原因になりやすい。このため、滑り性の低い剥離剤層が求められている。

【 0 0 0 7 】

#### 3) シリコーン化合物の移行

剥離シートを粘着シートに貼着すると、剥離シート中の低分子量のシリコーン樹脂、シロキサン、シリコーンオイルなどのシリコーン化合物が、粘着シートの粘着層に移行することが知られている。また、前記剥離シートは、製造後、ロールに巻き取られるが、このとき、剥離シートの裏面と剥離剤とが接触し、シリコーン樹脂中のシリコーン化合物が剥離シートの裏面に移行する。この剥離シートの裏面に移行したシリコーン化合物は、貼着体製造時、貼着体をロールに巻き取る際に、粘着シート表面に再び移行することにも知られている。

【 0 0 0 8 】

移行したシリコーン化合物は、粘着シートの表面にあるときは、印刷や熱転写プリンタによる印字の密着を悪くしたり、筆記性に悪影響を与えたりする。また、剥離シートの裏面に移行している場合には、剥離シートへの裏面印刷や印字に上記悪影響を与えることがある。

【 0 0 0 9 】

#### 4) 電子部品等に対するシリコーン化合物のコンタミネーション

このような、シリコーン化合物の移行しやすい剥離シートに貼着されていた粘着シートを使用した場合、その後、粘着剤層や粘着シートの表面に移行したシリコーン化合物が徐々に気化し、気化したシリコーン化合物が物体の表面等に堆積

し、微少なシリコン樹脂層（シリコン化合物層）を形成することが知られている。このようなシリコン樹脂層が、シリコン化合物のコンタミネーションを嫌うハードディスクドライブ（HDD）、半導体、リレーその他の電子機器・電子部品等に形成されると、正常な動作や正常な半導体回路の形成を阻害する等の悪影響を生じるおそれがある。

【 0 0 1 0 】

特に、近年、HDDや半導体は著しい勢いで高性能化、高密度化が進んでおり、今後もこのような高性能化、高密度化は進むと考えられる。そして、高性能化、高密度化がさらに進むと、前述したような微少なシリコン化合物の堆積が、HDDや半導体の機能に重大な悪影響を及ぼす可能性がある。

【 0 0 1 1 】

上記のようなシリコン化合物による不具合を回避するために、実質的にシリコン化合物を含まない剥離シートが求められている。しかしながら、実質的にシリコン化合物を含まない剥離シートを用いた場合、アクリル粘着剤と組み合わせた場合の剥離力は、シリコン樹脂の剥離剤層を用いた場合の剥離力の約2倍と大きい。このため、実質的にシリコン樹脂を含まない剥離シートを用いた場合には、粘着剤層と剥離剤層との剥離性が低下するだけでなく、被着体からの再剥離性も不十分になる等の問題点を有していた。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、シリコン化合物による悪影響を与え難く、粘着剤層と剥離剤層との境界で剥離する際の剥離力が小さく、剥離性が向上した貼着体を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記（1）～（10）の本発明により達成される。

【 0 0 1 4 】

（1） 粘着剤層と、該粘着剤層に接合される剥離剤層とを有する貼着体であって、

前記粘着剤層が主としてポリウレタン樹脂で構成され、  
前記剥離剤層が主としてポリオレフィン樹脂で構成され、かつ、  
前記剥離剤層の前記粘着剤層との接合面は、J I S K 6 7 6 8で規定される濡れ張力が $33\text{ mN/m}$ 以下であることを特徴とする貼着体。

【 0 0 1 5 】

(2) 粘着剤層と、該粘着剤層に接合される剥離剤層とを有する貼着体であって、

前記粘着剤層が主としてポリウレタン樹脂で構成され、  
前記剥離剤層が主としてポリオレフィン樹脂で構成され、かつ、  
前記ポリオレフィン樹脂の密度が $0.94\text{ g/cm}^3$ 以下であることを特徴とする貼着体。

【 0 0 1 6 】

(3) 粘着剤層と、該粘着剤層に接合される剥離剤層とを有する貼着体であって、

前記粘着剤層が主としてポリウレタン樹脂で構成され、  
前記剥離剤層が主として密度が $0.94\text{ g/cm}^3$ 以下のポリオレフィン樹脂で構成され、かつ、

前記剥離剤層の前記粘着剤層との接合面は、J I S K 6 7 6 8で規定される濡れ張力が $33\text{ mN/m}$ 以下であることを特徴とする貼着体。

【 0 0 1 7 】

(4) 前記粘着剤層を有する粘着シートのシリコン化合物の含有量が、 $500\text{ }\mu\text{g/m}^2$ 以下である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の貼着体。

【 0 0 1 8 】

(5) 前記粘着シートの、 $85^\circ\text{C}$ における30分間の発生ガス量が $20\text{ mg/m}^2$ 以下である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の貼着体。

【 0 0 1 9 】

(6) 前記粘着シートの、 $\text{NO}_x^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ の含有量の総計が、 $20\text{ mg/m}^2$ 以下である上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の貼着体。



【 0 0 2 0 】

(7) 前記粘着剤層を有する粘着シートの前記粘着剤層の面側に、前記剥離剤層を有する剥離シートが貼着された上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の貼着体。

【 0 0 2 1 】

(8) 前記粘着剤層を有する粘着シートの前記粘着剤層と反対の粘着シート基材の面側に、前記剥離剤層を有するものである上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の貼着体。

【 0 0 2 2 】

(9) 前記粘着シート基材は、プラスチックフィルムまたは無塵紙で構成されている上記(7)または(8)に記載の貼着体。

【 0 0 2 3 】

(10) 前記粘着シート基材の少なくとも片側の面に、帯電防止層を有する上記(7)ないし(9)のいずれかに記載の貼着体。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の貼着体について、好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

【 0 0 2 5 】

図1は、本発明の貼着体の第1実施形態を示す概略断面図である。

図1に示すように、本発明の貼着体1Aは、粘着シート基材21と粘着剤層22とを有する粘着シート2Aに、剥離シート基材31と剥離剤層32とを有する剥離シート3Aが、粘着剤層22と剥離剤層32とが接するように、貼着された構成となっている。

【 0 0 2 6 】

本発明の貼着体は、後に詳述するように、剥離剤層が主としてポリオレフィン樹脂で構成されたものである。このため、本発明の貼着体では、前述したようなシリコン化合物による悪影響の発生を効果的に防止することができる。本発明の貼着体の用途は特に限定されないが、上記のような理由から、シリコン化合物による悪影響を受け易い用途に用いられるものであるのが好ましい。これによ

り、本発明の効果はより顕著なものとなる。

【 0 0 2 7 】

本発明は、例えば、ハードディスクドライブ（HDD）、半導体、リレー等の電子機器・電子部品や、半導体の各製造工程で用いられる半導体製造装置またはその関連品に貼着して用いられる貼着体等に好適に適用することができる。これらの用途では、シリコン化合物のコンタミネーションを防止することが強く求められるので、本発明の貼着体を、特に好適に適用することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明の貼着体は、その粘着剤層を、半導体の各製造工程で用いられる半導体製造装置またはその関連品に、貼着して用いることができる。半導体製造装置としては、例えば、単結晶シリコンのインゴットの切断・研磨装置、ステッパー、テープリムーバー、ウェハマウンター、ウェハ管理システム、テープラミネーター、UV照射装置、搬送装置、各加工工程間で一時的にウェハを収容する収納箱やケース等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

本発明の貼着体は、半導体製造装置の内部または外部に直接貼着されるものに限定されず、前記半導体製造装置の関連品に用いることもできる。前記関連品としては、例えば、半導体製造装置に用いられる消耗部品やその包材、半導体製造装置のカバー、検査装置、空調装置等、半導体の製造ラインに影響を及ぼす可能性のあるものが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の貼着体は、後に詳述するように、粘着剤層が主としてポリウレタン樹脂で構成されたものである。

【 0 0 3 1 】

このように本発明の貼着体 1 A は、様々な用途に適用することができるものであるが、以下の説明では、主として、半導体の各製造工程で用いられる半導体製造装置またはその関連品（以下、これらを総称して、「半導体製造装置等」とも言う。）に貼着して用いるものとして説明する。

【 0 0 3 2 】

貼着体 1 A では、剥離シート 3 A が粘着シート 2 A から剥離可能であり、剥離後、粘着シート 2 A は、半導体製造装置等（被着体）に貼着される。

【 0 0 3 3 】

まず、粘着シート 2 A について説明する。

粘着シート 2 A は、粘着シート基材 2 1 上に粘着剤層 2 2 が形成された構成となっている。

【 0 0 3 4 】

粘着シート基材 2 1 は、粘着剤層 2 2 を支持する機能を有しており、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルムやポリメチルペンテンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウム、ステンレス等の金属箔、グラシン紙、上質紙、コート紙、含浸紙、合成紙、無塵紙等の紙およびこれらを積層したもので構成されている。

【 0 0 3 5 】

その中でも、特に、粘着シート基材 2 1 は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムまたは発塵の少ないいわゆる無塵紙（例えば、特公平 6 - 1 1 9 5 9 号）で構成されているのが好ましい。粘着シート基材 2 1 がプラスチックフィルムまたは無塵紙で構成されることにより、加工時、使用時等において、塵などが発生し難く、製造される半導体に対して、さらに悪影響を及ぼし難くなる。また、粘着シート基材 2 1 がプラスチックフィルムまたは無塵紙で構成されると、加工時における裁断または打ち抜き等が容易となる。また、粘着シート基材 2 1 にプラスチックフィルムを用いる場合、かかるプラスチックフィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルムであるのがより好ましい。さらにポリエチレンテレフタレートフィルムは、塵の発生が少なく、また、加熱時のガスの発生が少ないという利点を有していて特に好ましい。

【 0 0 3 6 】

粘着シート基材 2 1 の厚さは、特に限定されないが、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

粘着シート基材 2 1 は、その表面（粘着剤層 2 2 が積層する面と反対側の面）に印刷や印字が施されていてもよい。また、印刷や印字の密着をよくする等の目的で、粘着シート基材 2 1 は、その表面に、表面処理が施されていてもよい（図示せず）。また、粘着シート 2 A は、ラベルとして機能してもよい。

粘着剤層 2 2 は、粘着剤を主剤とした粘着剤組成物で構成されている。

## 【 0 0 3 8 】

本発明では、粘着剤層 2 2 に用いられる粘着剤として、ウレタン系粘着剤を主体として用いている。

## 【 0 0 3 9 】

ところで、従来の貼着体においては、通常、粘着剤としては、上述したようなアクリル系粘着剤が広く用いられてきた。しかしながら、粘着剤としてアクリル系粘着剤を用いた場合、剥離剤としてシリコン樹脂以外の材料を用いると、剥離力は大変重くなる。特に、ラベル用の剥離剤として用いる場合には、剥離力は、 $200 \text{ mN} / 50 \text{ mm}$ 以下、より好ましくは  $150 \text{ mN} / 50 \text{ mm}$ 以下であることが求められる。このように比較的小さい力での剥離を可能とするためには、剥離剤としてシリコン樹脂を使用せざるを得なかった。

## 【 0 0 4 0 】

しかし、剥離剤にシリコン樹脂を用いると、上述したようなシリコン化合物のコンタミネーション等の問題が出てくる。また、より薄いラベル基材を使用したり、ラベリングマシンを使用するような場合には、さらに軽剥離にすることが望ましい。

## 【 0 0 4 1 】

さらに、アクリル系粘着剤は、しばしば糊残りの問題が指摘される。そのため架橋剤を多く配合し、粘着剤の凝集力を上げる試みが行われているが、粘着力としては十分でなくなる。また、粘着力が、例えば、 $8 \sim 15 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 程度の中粘着領域では糊残りの発生しないアクリル系粘着剤はほとんどない。

## 【 0 0 4 2 】

本発明者らの鋭意検討の結果、アクリル系粘着剤のかわりにウレタン系粘着剤を使用することで、これらの問題を解決可能であることに想到した。粘着剤層 22 をウレタン系粘着剤を主体として構成することで、十分な粘着力を確保するとともに、再剥離性が良好なものとなる。

## 【 0 0 4 3 】

このようなウレタン系粘着剤としては、ポリウレタン樹脂やポリウレタンウレア樹脂等を用いることができる。

## 【 0 0 4 4 】

ポリウレタン樹脂としては、例えば、ポリオールとポリイソシアネートを反応させて得られるウレタンプレポリマーにアミン化合物等を付加反応させてなる樹脂等が好ましく挙げられる。

## 【 0 0 4 5 】

ポリオールの中でも、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等で、官能基が 2 以上のものを用いることが好ましい。分子量が 1 0 0 0 以下では、反応性が高くゲル化し易くなり、5 0 0 0 以上では反応性が弱くなるため、分子量が 1 0 0 0 から 5 0 0 0 のもの、好ましくは分子量 1 5 0 0 から 3 5 0 0 のものが用いられる。ポリオールは単独で用いてもいいし、2 種以上を混合して使用しても良い。

## 【 0 0 4 6 】

ポリイソシアネートとしては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。これらについても単独で用いてもいいし、2 種以上を混合して使用しても良い。

## 【 0 0 4 7 】

ポリオールとポリイソシアネートの配合比は、末端にイソシアネート基が残るように、ポリオール、ポリイソシアネートのイソシアネート基と反応可能な活性水素のモル当量 1 に対して、ポリイソシアネートのイソシアネート基モル当量が 1 より大きくなる必要がある。適切な配合比は、化合物の反応性、3 価以

上の化合物の存在比、得られた樹脂の用途などで大きく左右される。両末端がイソシアネート基であるウレタンプレポリマー合成時における、イソシアネート基の水酸基またはイソシアネート基と反応可能な官能基が有する活性水素基に対する当量比は、1.01～4.00であるのが好ましく、1.40～3.00であるのがより好ましい。

#### 【0048】

具体的に、ポリオールとポリイソシアネートとの配合比は、ポリオール100重量部に対してポリイソシアネートが1～30重量部の範囲であるのが好ましい。ポリイソシアネートが1重量部以下では凝集力が低下し、30重量部以上では粘着力が低下するおそれがある。ポリイソシアネートを1～30重量部の範囲とすることで、凝集力および粘着力を特に良好にすることができる。特に、ポリイソシアネートの量として10～20重量部の範囲であるのが好ましい。このような範囲でポリイソシアネートを用いることにより、前述した効果はさらに顕著なものとなる。

#### 【0049】

本発明でウレタンプレポリマー合成時に使用する触媒は、特に限定されないが、例えば、3級アミン系化合物、有機金属系化合物等が挙げられる。具体的には、ジブチル錫ジラウレート、2-エチルヘキサン酸錫等が反応性や衛生性の点で好ましく挙げられる。触媒は単独で用いてもいいし2種以上を組み合わせ使用しても良い。

#### 【0050】

本発明のウレタンプレポリマーの合成時に使用する溶媒としては、公知の溶剤を使用することができる。

#### 【0051】

ポリオールとポリイソシアネートを反応させてウレタンプレポリマーを得るウレタン化反応は、種々の方法が可能である。

#### 【0052】

次に、得られたウレタンプレポリマーにアミン化合物等を付加反応させて、ポリウレタンウレア樹脂を得る。

【 0 0 5 3 】

また、ウレタンプレポリマーと、アミン化合物および必要に応じてポリアミンとの配合比は、特に限定されず、用途と要求性能により種々選択できる。

【 0 0 5 4 】

また、本発明で用いるポリウレタン粘着剤には、各種変性のため必要に応じ不飽和化合物を添加することもできる。

【 0 0 5 5 】

この不飽和化合物は、例えば、ポリウレタンウレア樹脂を変性する目的で使用する。したがって、使用する不飽和化合物の種類は、ポリウレタンウレア樹脂の変性の目的に応じて任意に選択することができる。

【 0 0 5 6 】

また、本発明で用いる粘着剤には、ポリウレタン樹脂の他に、必要に応じて、他の樹脂、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂等を併用することもできる。また、用途に応じて、粘着付与剤、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等の添加剤を配合しても良い。

【 0 0 5 7 】

一方、ウレタンアクリレート系オリゴマーは、炭素－炭素二重結合を少なくとも二個以上有する加熱および／または紫外線硬化性化合物である。例えば、ポリエステル型またはポリエーテル型等のポリオール化合物と、多価イソシアネート化合物、例えば、2，4－トリレンジイソシアネート、等を反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマーにヒドロキシル基を有するアクリレートあるいは、メタクリレート、例えば、2－ヒドロキシエチルアクリレート、等を反応させて得られる。

【 0 0 5 8 】

また、前記ウレタンアクリレート系オリゴマーを採用する場合、分子量が、300～30000であるのが好ましく、1000～8000であるのがより好ましい。このような分子量のものを粘着剤層に用いると、特に優れた再剥離性を有する粘着剤が得られる。

## 【 0 0 5 9 】

このような粘着剤組成物には、架橋処理を施す架橋型および架橋処理を施さない非架橋型のいずれのものを用いてもよいが、架橋型のものがより好ましい。架橋型のものを用いると、凝集力のより優れた粘着剤層 2 2 を形成することができる。架橋型粘着剤組成物に用いる架橋剤としては、エポキシ系化合物、イソシアナート化合物、金属キレート化合物、金属アルコキシド、金属塩、アミン化合物、ヒドラジン化合物、アルデヒド系化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 6 0 】

また、本発明に用いられる粘着剤組成物中には、必要に応じて、帯電防止剤や、可塑剤、粘着付与剤、安定剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。

## 【 0 0 6 1 】

粘着剤層 2 2 の厚さは、特に限定されないが、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。これにより、良好な粘着力が得られる。

## 【 0 0 6 2 】

このような粘着シート 2 A は、シリコン化合物の含有量が、 $500 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下であるのが好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

シリコン化合物の例としては、低分子量のシリコン樹脂、シリコンオイル、シロキサン等が挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

粘着シート 2 A のシリコン化合物の含有量を  $500 \mu\text{g}/\text{m}^2$  以下にすると、粘着シート 2 A を被着体に貼着したとき、粘着シート 2 A から放出されるシリコン化合物の量が極めて小さなものとなり、前述したようなシリコン化合物による悪影響の発生をより効果的に防止することができる。したがって、本発明の貼着体を用いれば、粘着シートからシリコン化合物が放出され、かかるシリコン化合物が製造される半導体等の表面に付着したり、さらに堆積するという現象が起きること等を防止できる。

## 【 0 0 6 5 】

また、ハードディスクドライブ (HDD)、半導体、リレーその他の電子機器



・電子部品の製造・組み立て工程および、製品等は、その構成部品の発熱等による温度上昇が起こり易い環境下に置かれることが多い。従来の粘着シートでは、このような温度上昇により、シリコン化合物をさらに放出し易かった。これに対し、本発明の貼着体（貼着体を構成する粘着シート）は、温度上昇が起こり易い環境下においても、放出されるシリコン化合物の量が極めて小さい。したがって、シリコン化合物が製造される半導体の表面等に堆積するという現象が起きることを効果的に防止できる。その結果、製造される半導体は、トラブルがより発生し難く、信頼性に優れたものとなる。

## 【 0 0 6 6 】

このような効果は、粘着シート 2 A のシリコン化合物の含有量を  $100 \mu\text{g}/\text{m}^2$  以下にすると、さらに顕著に得られる。

## 【 0 0 6 7 】

また、粘着シート 2 A では、 $85^\circ\text{C}$  において、30 分間の発生ガス量が  $20 \text{mg}/\text{m}^2$  以下であることが好ましく、 $5 \text{mg}/\text{m}^2$  以下であることがより好ましい。ここで、粘着シート 2 A から発生するガスの種類としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、スチレン等の粘着剤中の樹脂成分のうち未反応のモノマーや低分子量の重合物、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等の溶剤、フタル酸エステル（フタル酸ジオクチル、フタル酸ジエチルヘキシル、フタル酸ジ n - デシル等）のような可塑剤等が挙げられる。粘着シート 2 A からの発生ガス量を少なくすると、製造される半導体の表面等に付着・堆積する物質を減少させることができる。ところで、粘着シート 2 A からの発生ガス量は、粘着シート 2 A の環境温度が高ければ高いほど大きくなると考えられる。そして、半導体製造装置等では、作動中、装置内部の温度が上昇する場合がある。しかしその場合でも、粘着シート 2 A の環境温度は、通常  $80^\circ\text{C}$  以下と考えられる。したがって、 $85^\circ\text{C}$  において、30 分間の発生ガス量が前述した値以下であると、通常の半導体製造装置等の使用条件では、粘着シート 2 A からのガス発生量はさらに小さくなり、粘着シート 2 A は、ガス発生という観点からも、半導体製造装置等に対して好適に使用できる。

## 【 0 0 6 8 】

また、粘着シート 2 A は、 $\text{NO}_X^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  の量の総計が、 $20 \text{ mg/m}^2$  以下であることが好ましく、 $5 \text{ mg/m}^2$  以下であることがより好ましい。粘着シート 2 A が、このようなイオンを多く含有していると、かかるイオンが、製造される半導体等に付着し悪影響を与えるおそれがある。これに対し、このようなイオンの量を前述した数値以下にすると、粘着シート 2 A から発生するイオン量が極めて小さくなり、製造される半導体等は、悪影響を受けにくくなる。

## 【 0 0 6 9 】

このような粘着シート 2 A には、通常、使用時直前までは、剥離シート 3 A が貼着されている。そして、粘着シート 2 A および粘着剤層 2 2 の前述した特性は、剥離シート 3 A、特に剥離剤層 3 2 の組成、性質に大きく依存する。粘着シート 2 A および粘着剤層 2 2 が上述した特性を得るためには、剥離シート 3 A は、以下に述べるようなものであるのが好ましい。

## 【 0 0 7 0 】

剥離シート 3 A は、剥離シート基材 3 1 上に剥離剤層 3 2 が形成された構成となっている。

## 【 0 0 7 1 】

剥離シート基材 3 1 には、前記粘着シート基材 2 1 と同様のものが使用できる。

## 【 0 0 7 2 】

剥離シート基材 3 1 の厚さは、特に限定されないが、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$  であるのが好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$  であるのがより好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

剥離剤層 3 2 は、主として、ポリオレフィン樹脂で構成されるものである。

ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン  $\alpha$  共重合体等のポリオレフィンエラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマー、これらの混合物などが挙げられる。

## 【 0 0 7 4 】

ポリプロピレン樹脂による剥離剤層は、押出加工による紙やフィルム等とのラ

ミネートや、CPP、OPP等のフィルム状でもよく、その形態には限定されず、所望の剥離力が得られれば使用できる。

【0075】

ポリオレフィンエラストマー、エチレン $\alpha$ ポリオレフィン（エチレンプロピレン・エチレンブテン等）やエチレン高級 $\alpha$ オレフィン（エチレンオクテン等）による剥離剤層は、押出加工による紙やフィルム等とのラミネートや、コーティングにより作製され、その形態には限定されず、所望の剥離力が得られれば使用できる。

【0076】

その中でも、剥離剤層32に用いられる好ましい剥離剤としては、ポリエチレン樹脂および／またはオレフィン系熱可塑性エラストマーが挙げられる。剥離剤層32がこのような剥離剤で構成されていると、製造される半導体に悪影響を与えやすいシリコン化合物を剥離剤層32に含有しない構成となる。したがって、剥離剤層32をポリエチレン樹脂および／またはオレフィン系熱可塑性エラストマーで構成すると、シリコン化合物が剥離剤層32から粘着剤層22に移行するような環境が貼着体1A内に形成されることを、防止することができる。さらには、剥離剤層32をポリエチレン樹脂および／またはオレフィン系熱可塑性エラストマーで構成すると、貼着体1Aを製造する際にシリコン樹脂を製造現場で用いる必要がなくなるので、粘着シート基材21や剥離シート基材31の表面等にシリコン化合物が付着することを防止できる。

【0077】

剥離剤層32が、オレフィン系熱可塑性エラストマーおよび／またはポリエチレン樹脂で構成されたものであることにより、上述した効果に加えて、優れた剥離性が得られるようになる。したがって、剥離剤層32がオレフィン系熱可塑性エラストマーおよび／またはポリエチレン樹脂で構成されたものであると、貼着体1A中のシリコン化合物量の総計を $500\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下に、さらには $100\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下に容易にできるのみならず、粘着シート2Aを半導体製造装置等に使用しても、製造される半導体にシリコン化合物が付着・堆積するのを防止することができる。その上、粘着シート2Aを剥離シート3Aから簡便、確実

に剥離することができるようになる。

【 0 0 7 8 】

剥離剤層 3 2 が、オレフィン系熱可塑性エラストマーおよび／またはポリエチレン樹脂である場合、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、以下の条件を満足することが好ましい。

【 0 0 7 9 】

オレフィン系熱可塑性エラストマーは、例えば、エチレンプロピレン共重合体、エチレンオクテン共重合体等が挙げられる。その中でも、特に、エチレンプロピレン共重合体であるのが好ましい。オレフィン系熱可塑性エラストマーとして、エチレンプロピレン共重合体を用いることにより、剥離性に特に優れた剥離シート 3 A を得ることができる。市販されているものとしては、三井化学社製タフマーシリーズなどがある。

【 0 0 8 0 】

本発明においては、剥離剤層 3 2 は、下記< 1 >または< 2 >の少なくとも一方の条件を満足するものである。このような条件を満足することにより、剥離シート 2 A に十分な剥離性を持たせることができる。

【 0 0 8 1 】

< 1 >剥離剤層 3 2 は、主として、密度が  $0.94 \text{ g/cm}^3$  以下のポリオレフィン樹脂で構成されている。

【 0 0 8 2 】

特に、オレフィン系熱可塑性エラストマーを用いる場合、その密度は、 $0.80 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$  であるのが好ましく、 $0.86 \sim 0.88 \text{ g/cm}^3$  であるのがより好ましい。オレフィン系熱可塑性エラストマーの密度が、前記下限値未満であると、耐熱性が低下する傾向を示す。また、上限値を超えると、剥離力が重くなる。

【 0 0 8 3 】

一方、ポリエチレン樹脂を用いる場合、その密度は、 $0.890 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$  であるのが好ましく、 $0.900 \sim 0.922 \text{ g/cm}^3$  であるのがより好ましい。ポリエチレン樹脂の密度が、前記下限値未満であると、耐熱性が

低下する傾向を示す。また、上限値を超えると、剥離力が重くなる。

【 0 0 8 4 】

このようなポリエチレン樹脂は、例えば、チーグラナーナッタ触媒、メタロセン触媒等の遷移金属触媒を用いて合成されたものであるのが好ましい。特に、メタロセン触媒を用いて合成されたものは、剥離性・耐熱性に優れている。

【 0 0 8 5 】

< 2 > 剥離剤層 3 2 の粘着剤層 2 2 との接合面は、J I S K 6 7 6 8 で規定される濡れ張力が 3 3 m N / m 以下である。

【 0 0 8 6 】

この濡れ張力は、剥離剤層 3 2 の製造条件、例えば、剥離剤を剥離シート基材 3 1 上に塗工する際の温度等を変化させることにより調整される。

【 0 0 8 7 】

上述したように、本発明は、上記< 1 >または< 2 >の少なくとも一方の条件を満足する点に特徴を有するものであるが、上記< 1 >および< 2 >を同時に満足するものであるのが好ましい。これにより、前述した効果はより顕著なものとなる。

【 0 0 8 8 】

また、上述したような、ポレオレフィン系樹脂は、GPC法で求められる数平均分子量が 1 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 であるのが好ましい。分子量が小さすぎると、剥離面の物理的な強度が低下したり、樹脂の結晶性が高まるため、剥離シートを折曲げたときに剥離剤層 3 2 が剥離シート基材 3 1 から脱落したりするおそれがある。一方、分子量が大きすぎると、低温での樹脂の流動性が悪く、押出加工での加工性が低下する。この場合、バックプレッシャーが増大して押出成型器を傷めたり、押出量が少なくなるため、加工速度が出なかったり、幕切れが発生したりしてしまう可能性がある。

【 0 0 8 9 】

なお、剥離剤層 3 2 は、他の樹脂成分や、可塑剤、安定剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

【 0 0 9 0 】

剥離剤層 3 2 の厚さは、特に限定されないが、5 ～ 5 0  $\mu\text{m}$  であるのが好ましく、1 0 ～ 3 0  $\mu\text{m}$  であるのがより好ましい。剥離剤層 3 2 の厚さが前記下限値未満であると、剥離性が低下する傾向を示す。一方、剥離剤層 3 2 の厚さが前記上限値を超えると、剥離性のさらなる向上を図るのが困難となり、不経済である。

【 0 0 9 1 】

貼着体 1 A は、以上説明したような、粘着シート 2 A と剥離シート 3 A とで構成されている。

【 0 0 9 2 】

このような貼着体 1 A は、シリコン化合物の含有量が、5 0 0  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  以下であるのが好ましい。

【 0 0 9 3 】

シリコン化合物の例としては、低分子量のシリコン樹脂、シリコンオイル、シロキサン等が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

また、貼着体 1 A では、直径 0 . 1  $\mu\text{m}$  以上の塵の発塵度が、1 0 0 個 / 1 以下であることが好ましく、2 0 個 / 1 以下であることがより好ましい。発塵度がこの値以下であると、製造される半導体に悪影響を与えるような塵が粘着シート 2 A から生じることが、極めて好適に防止される。

【 0 0 9 5 】

次に、上述したような構成を有する本発明の貼着体 1 A の製造方法について以下述べる。

【 0 0 9 6 】

例えば、剥離シート基材 3 1 を用意し、この剥離シート基材 3 1 上に剥離剤を塗工等して剥離剤層 3 2 を形成することにより、剥離シート 3 A を得ることができる。剥離剤を剥離シート基材 3 1 上に塗工する方法としては、例えば、押出しラミネート法が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

剥離シート基材 3 1 上に、剥離剤を塗工する際の温度等を調整することにより

、剥離剤層 3 2 の粘着剤層 2 2 との接合面の濡れ張力を調整することができる。  
例えば、主としてポリオレフィン樹脂からなる剥離剤を、剥離シート基材 3 1 上に押出加工する際の温度は、270℃以下であるのが好ましい。270℃を超える高温でラミネートすると、基材シートとの密着は良好になるが、その反面、剥離面が酸化されてしまい、剥離剤層 3 2 の粘着剤層 2 2 との接合面の濡れ張力が増大する。その結果、剥離シートから粘着シートを剥がそうとすると、その剥離力が大きくなる傾向がある。

## 【0098】

粘着シート 2 A は、粘着シート基材 2 1 を用意し、この粘着シート基材 2 1 上に粘着剤組成物を塗工等して粘着剤層 2 2 を形成することにより得られる。粘着剤組成物を粘着シート基材 2 1 上に塗工する方法としては、例えば、ナイフコート、ブレードコート、ロールコート、ダイコート等が挙げられる。この場合の粘着剤組成物の形態としては、溶剤型、エマルジョン型、ホットメルト型等が挙げられる。

## 【0099】

その後、粘着剤層 2 2 が剥離剤層 3 2 に接するように、剥離シート 3 A と粘着シート 2 A とを貼り合わせることにより、貼着体 1 A を得ることができる。

## 【0100】

このような製造方法によれば、製造途中で剥離シート 3 A を高温に晒さなくても貼着体 1 A を製造することができる。さらには、剥離剤層 3 2 が、粘着剤層 2 2 を形成する際に用いられる溶剤の影響を受けにくくなる。

## 【0101】

なお、剥離シート 3 A の剥離剤層 3 2 上に、粘着剤層 2 2 を形成し、次いで、粘着剤層 2 2 上に粘着シート基材 2 1 を接合することにより、貼着体 1 A を製造してもよい。

## 【0102】

図 2 は、本発明の貼着体の第 2 実施形態を示す概略断面図である。以下、第 2 実施形態の貼着体 1 B について、前記第 1 実施形態との相違点を中心に説明し、同様の事項の説明は省略する。

## 【 0 1 0 3 】

図 2 に示すように、本実施形態の貼着体 1 B では、剥離シート基材 3 1 上に中間層としての接着増強層 3 3 を介して剥離剤層 3 2 が形成されている。すなわち、本実施形態では、剥離シート 3 B は、剥離シート基材 3 1 と剥離剤層 3 2 との間に、接着増強層 3 3 が設けられた構成となっている。

## 【 0 1 0 4 】

これにより、剥離シート基材 3 1 と剥離剤層 3 2 との間の密着性が向上し、粘着シート 2 A から剥離シート 3 B を剥離する際に、剥離シート基材 3 1 と剥離剤層 3 2 との境界面で剥離が生じたり、剥離後、剥離剤層 3 2 の一部が粘着剤層 2 2 上に付着、残存するのをより好適に防止することができる。

## 【 0 1 0 5 】

接着増強層 3 3 を構成する材料としては、例えば、ポリエチレン樹脂が挙げられる。

## 【 0 1 0 6 】

接着増強層 3 3 の厚さは、特に限定されないが、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

## 【 0 1 0 7 】

以下、剥離シート 3 B の製造方法について説明する。

例えば、剥離シート基材 3 1 を用意し、この剥離シート基材 3 1 上に接着増強層 3 3 の構成材料を塗工等して接着増強層 3 3 を形成し、さらに、この接着増強層 3 3 上に剥離剤を塗工等して剥離剤層 3 2 を形成することにより、剥離シート 3 B を得ることができる。また、接着増強層 3 3 の構成材料を剥離シート基材 3 1 上に塗工する方法としては、押出しラミネート法が挙げられる。この場合、接着増強層 3 3 と剥離剤層 3 2 は押出しラミネート法で順に剥離シート基材 3 1 上に積層しても良いし、同時に共押出しラミネートして剥離シート基材 3 1 上に積層しても良い。

## 【 0 1 0 8 】

なお、本実施形態においては、中間層は、剥離シート基材 3 1 と剥離剤層 3 2 との接着強度を増強する接着増強層 3 3 であるが、かかる中間層は、これ以外の



目的のものであってもよい。例えば、中間層は、剥離剤層と剥離シート基材との間での成分の移行を防止するバリア層であってもよい。また、剥離シートは、中間層を2層以上有していてもよい。

#### 【0109】

図3は、本発明の貼着体の第3実施形態を示す概略断面図である。以下、第3実施形態の貼着体1Cについて、前記第1実施形態、第2実施形態との相違点を中心に説明し、同様の事項の説明は省略する。

#### 【0110】

図3に示すように、本実施形態の貼着体1Cでは、粘着シート2Bは、粘着シート基材21と粘着剤層22との間に、帯電防止層23が設けられた構成となっている。

#### 【0111】

これにより、粘着シート2Bを剥離シート3Aから剥離する際などに、剥離帯電が発生するのを効果的に防止することが可能となる。また、粘着シート2Bの貼着部位付近に電圧が発生した場合であっても、安全にアースすることが可能となる。なお、帯電防止層23は、粘着シート基材21の粘着剤層22に接する面と反対側の面に、または、両方の面に設けてもよい。

#### 【0112】

帯電防止層23は、イオンを実質的に含有しないもの（ノニオン性）であるのが好ましい。帯電防止剤がノニオン性であることにより、帯電防止剤からのイオンの発生を効果的に防止することができる。したがって、製造される半導体等へのイオンの移行を防止することができ、結果として、製造される半導体に対する悪影響の発生を、より効果的に防止することができる。このような帯電防止剤の好ましい例としては、後述するカーボンプラック、金属系の導電性フィラー、金属酸化物系の導電性フィラー、 $\pi$ 電子共役系導電性ポリマー等が挙げられる。

#### 【0113】

なお、本実施形態においては、中間層は、剥離帯電の発生を防止する帯電防止層23であるが、かかる中間層は、これ以外の目的のものであってもよい。例えば、中間層は、粘着シート基材と粘着剤層との間での成分の移行を防止するバリ

ア層であってもよい。また、粘着シートは、中間層を2層以上有していてもよい。例えば、粘着シートは、中間層として、前述したような帯電防止層と、バリア層とを有するものであってもよい。

## 【0114】

以上、本発明を好適な実施形態に基づいて説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。

## 【0115】

例えば、本発明の貼着体は、粘着シート基材の両面に粘着剤層が形成されており、さらに、各粘着剤層上に、剥離シートが貼着された構成とされたものであってもよい。これにより、粘着シートを介して、異なる被着体を接合することが可能となる。この場合、粘着シート基材の両面に設けられた粘着剤層は、それぞれの厚さ、組成等がほぼ同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

## 【0116】

また、本発明の貼着体の形状は、シート状に限定されず、例えば、帯状のもの等であってもよい。

## 【0117】

また、前述した実施形態では、使用時に、貼着体を、粘着シートと剥離シートとに分離して用いる構成について説明したが、粘着剤層と剥離剤層とが一体化した状態で、被着体に貼着するものであってもよい。すなわち、本発明の貼着体は、粘着シートの粘着剤層の反対の面に剥離剤層が設けられた、剥離シートのないテープ状（ロール状）のものであってもよい。

## 【0118】

また、前述した実施形態では、半導体の各製造工程で用いられる半導体製造装置またはその関連品（半導体製造装置等）を、被着体の代表として説明したが、本発明の貼着体は、このような用途に限定されるものではなく、いかなる用途に用いるものであってもよい。例えば、本発明の貼着体は、ハードディスクドライブ（HDD）、半導体、リレー等の電子機器・電子部品に貼着するものや、化粧用シート、絆創膏等、人体に直接貼着するようなものにも、好適に適用することができる。

【0119】

## 【実施例】

以下に貼着体を生産するときの実施例を示す。なお、以下に示す例では、具体的な化合物名および数値等を挙げて説明しているが、本発明はこれらの例に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0120】

## (実施例1)

以下のようにしてウレタン系粘着剤を合成した。

【0121】

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコに、イソホロンジアミンを300gと、トルエンを300gと、酢酸銅を0.2gとを仕込み、エチニルベンゼンを360g滴下した。滴下終了後、100℃で3時間反応させた後、トルエンを360g加えたものを化合物(a)とした。

【0122】

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、分子量2,000、三洋化成工業社製)を257gと、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン社製)を43gと、トルエンを75gと、触媒としてジブチル錫ジラウレート(0.05gとを仕込み、100℃まで徐々に昇温して2時間反応を行った。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチルを227g加えた後、化合物(a)の50gを1時間かけて滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチル-プロパノール(長瀬産業株式会社製)2.2gを加えて反応を終了し、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液を得た。この反応溶液は無色透明で固形分が50重量%、粘度が3,000cps、数平均分子量Mnが27,000、重量平均分子量Mwが94,000であった。

【0123】

合成したマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液100gに対して硬化剤としてヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体75%酢

酸エチル溶液 2 g を配合し、塗工液とした。この塗工液を乾燥後の塗工量が  $25 \text{ g/m}^2$  となるように、ナイフコーターにて  $50 \mu\text{m}$  厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上へ塗工し、 $110^\circ\text{C}$  の乾燥機で 1 分間乾燥させ粘着シートを作製した。

## 【 0 1 2 4 】

また、以下のようにして剥離シートを作製した。

押出しラミネートにより、剥離シート基材としての無塵紙（リンテック社製、「クリーンペーパー」、厚さ： $38 \mu\text{m}$ ）の片面に接着増強層を形成し、さらに押出しラミネートにより、接着増強層上に剥離剤層（厚さ： $15 \mu\text{m}$ ）を形成し、剥離シートを作製した。接着増強層の形成には、ポリエチレン（住友化学社製、「L-405H」、密度： $0.924 \text{ g/cm}^3$ ）を用いた。また、剥離剤層の形成には、エチレンプロピレン共重合体を含むオレフィン系熱可塑性エラストマー：50 重量部（三井化学社製、「タフマー P-0280G」、密度： $0.87 \text{ g/cm}^3$ ）と、ポリエチレン：50 重量部（日本ポリオレフィン社製、「J-REX807A」、密度： $0.916 \text{ g/cm}^3$ ）との混合物を用いた。なお、ラミネート時の温度は  $260^\circ\text{C}$  とした。

## 【 0 1 2 5 】

以上のようにして作製された粘着シートと剥離シートとを貼り合わせて貼着体を作製した。

## 【 0 1 2 6 】

## （実施例 2）

ウレタン系粘着剤（東洋インキ製造社製、「サイアバイン ST201」）に硬化剤（東洋インキ製造社製、「T501B」）を 100 : 1 の割合で混合し、塗工液とした。この塗工液を乾燥後の塗工量が  $25 \text{ g/m}^2$  となるようにナイフコーターにて  $50 \mu\text{m}$  厚のポリエチレンテレフタレートフィルムへ塗工、 $110^\circ\text{C}$  の乾燥機で 1 分間乾燥させ粘着シートを作製した。

## 【 0 1 2 7 】

実施例 1 と同様にして剥離シートを作製し、この剥離シートと前記粘着シートとを貼り合わせて貼着体を作製した。

【 0 1 2 8 】

(実施例 3)

剥離剤層として密度が  $0.916 \text{ g/cm}^3$  のポリエチレン (日本ポリオレフィン社製、「J-REX JH-807A」) をラミネートした以外は実施例 2 と同様に貼着体を作製した。

【 0 1 2 9 】

(実施例 4)

剥離剤層として密度が  $0.912 \text{ g/cm}^3$  のポリエチレン (住友化学工業社製、「エクセレン EX CR8002」) をラミネートした以外は実施例 2 と同様に貼着体を作製した。

【 0 1 3 0 】

(実施例 5)

剥離剤層として密度が  $0.936 \text{ g/cm}^3$  のポリエチレン (日本ポリオレフィン社製、「J-REX JH-778K」) をラミネートした以外は実施例 2 と同様に貼着体を作製した。

【 0 1 3 1 】

(実施例 6)

剥離剤層として密度が  $0.948 \text{ g/cm}^3$  のポリエチレン (日本ポリオレフィン社製、「J-REX KM640A」) をラミネートした以外は実施例 2 と同様に貼着体を作製した。

【 0 1 3 2 】

(実施例 7)

剥離剤層として密度が  $0.890 \text{ g/cm}^3$  のポリプロピレン (サンアロマー社製、「サンアロマー PHA-03A」) をラミネートした以外は実施例 2 と同様に貼着体を作製した。

【 0 1 3 3 】

(実施例 8)

剥離剤層として密度が  $0.87 \text{ g/cm}^3$  のエチレンプロピレン共重合体 (三井化学社製、「タフマー P-0280G」) をラミネートした以外は実施例 2 と

同様にして貼着体を作製した。

【 0 1 3 4 】

(実施例 9)

剥離剤層として密度が  $0.900 \text{ g/cm}^3$  のポリオレフィンエラストマー（住友化学工業社製、「エクセレン VL 100」）をラミネートした以外は実施例 2 と同様にして貼着体を作製した。

【 0 1 3 5 】

(実施例 10)

ポリエチレンテレフタレートフィルムへの片面に帯電防止層（乾燥膜厚：  $0.5 \mu\text{m}$ ）をナイフコート法にて作製し、さらにナイフコート法により、帯電防止層上に粘着剤層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。また、実施例 1 と同様にして剥離シートを作製し、この剥離シートと前記粘着シートとを貼り合わせて貼着体を作製した。

【 0 1 3 6 】

なお、帯電防止層の形成には、酸化錫系導電性フィラー（石原産業社製、「SN-100P」）：100 重量部と、ポリエステル樹脂（東洋紡績社製、「バイロン 20SS」）50 重量部との混合物を用いた。

【 0 1 3 7 】

(実施例 11)

実施例 2 と同様にして粘着シートを作製した。また、実施例 1 と同様の材料を用いて、剥離シートを作成した。ただし、押出しラミネートにより剥離剤層を形成する際の剥離剤層の構成材料の温度は、 $300^\circ\text{C}$  とした。

【 0 1 3 8 】

(比較例 1)

粘着剤層の構成材料としてアクリル系粘着剤（リンテック社製、「PLシン」）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして貼着シートおよび剥離シートを作製し、この剥離シートと粘着シートとを貼り合わせて貼着体を作製した。

【 0 1 3 9 】

(比較例 2)

シリコーン系剥離剤で構成された剥離剤層を有する剥離シート（リンテック社製、「8LK」）を用いた以外は、前記比較例1と同様にして貼着シートおよび剥離シートを作製し、この剥離シートと粘着シートとを貼り合わせて貼着体を作製した。

## 【0140】

## （比較例3）

実施例2と同様にして粘着シートを作製した。また、剥離シート基材に、密度が $0.948\text{ g/cm}^3$ のポリエチレン（日本ポリオレフィン社製、「J-REX KM640A」）を温度 $320^\circ\text{C}$ でラミネートした以外は実施例1と同様にして剥離シートを作製し、この剥離シートと前記粘着シートとを貼り合わせて貼着体を作製した。

## 【0141】

以上のようにして作製された各実施例および比較例の貼着体について、粘着シートの粘着層で用いた樹脂、剥離シートの剥離剤層で用いた樹脂およびその密度、剥離剤層製造時の温度、ならびに剥離剤層の粘着剤層との接合面の濡れ張力を表1にまとめて示す。

## 【0142】

なお、剥離剤層の構成材料の密度は、JIS K 6922 1、2に記載の方法に従って測定した。また、剥離剤層の粘着剤層との接合面の濡れ張力は、JIS K 6768に記載の方法に従って測定した。

## 【0143】

【表 1】

表 1

	粘着剤層 構成材料	剥離剤層			剥離剤層形成時 の材料温度 [℃]	剥離剤層の 濡れ張力 [mN/m]
		構成材料	使用樹脂の密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	使用樹脂の 数平均分子量		
実施例1	ウレタン	エフェン <sup>®</sup> DE <sup>®</sup> LN共重合体	0.870	100000	260	31
		ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.916	150000		
実施例2	ウレタン	エフェン <sup>®</sup> DE <sup>®</sup> LN共重合体	0.870	100000	260	31
		ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.916	150000		
実施例3	ウレタン	ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.916	150000	260	31
実施例4	ウレタン	ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.912	34000	260	31
実施例5	ウレタン	ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.936	120000	260	32
実施例6	ウレタン	ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.948	89000	260	33
実施例7	ウレタン	ポ <sup>®</sup> リエフェン <sup>®</sup>	0.890	41000	260	31
実施例8	ウレタン	エフェン <sup>®</sup> DE <sup>®</sup> LN共重合体	0.870	100000	260	31
実施例9	ウレタン	エフェン $\alpha$ 共重合体	0.900	25000	260	31
実施例10	ウレタン	エフェン <sup>®</sup> DE <sup>®</sup> LN共重合体	0.870	100000	260	31
		ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.916	150000		
実施例11	ウレタン	エフェン <sup>®</sup> DE <sup>®</sup> LN共重合体	0.870	100000	300	34
		ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.916	150000		
比較例1	アクリル	エフェン <sup>®</sup> DE <sup>®</sup> LN共重合体	0.870	100000	260	31
		ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.916	150000		
比較例2	アクリル	シリコン	-	-	-	31未満
比較例3	ウレタン	ポ <sup>®</sup> リエフェン	0.948	89000	320	36



【 0 1 4 4 】

＜貼着体の特性評価＞

上記各実施例および比較例で作製した貼着体について、以下のような評価を行った。

【 0 1 4 5 】

[1] 剥離面の筆記性

剥離シートの剥離面（粘着剤層と接触していた側の面）に油性フェルトペン（ゼブラ社製、「ハイマッキー」）を使用して筆記し、インキのはじきの有無を目視にて観察した。はじきの無い場合には◎として評価し、はじきの有る場合には×として評価した。

【 0 1 4 6 】

[2] 剥離面の滑り

剥離シートの剥離面（粘着剤層と接触していた側の面）の滑りを、J I S P 8 1 4 7 に記載の摩擦試験方法に従い測定した。滑りが1以上の場合には◎として評価し、1未満の場合には滑りやすいとし×として評価した。

【 0 1 4 7 】

[3] 剥離力

サンプルの剥離シートをあて板で固定し、ヘッドスピード0.3 m/minで粘着シート側を180度方向に剥離させながら、剥離力を調べた。

【 0 1 4 8 】

[4] シリコン量

貼着体作成から30日間、平均温度約23℃、平均湿度約65%RHの環境下に、貼着体を放置した。放置後、まず、貼着体を10×10cmの四角形に裁断した。次に、粘着シートを剥離シートから剥離した。次に、粘着シートに対して、23℃、10mlのn-ヘキサンを用いて、30秒間抽出操作を行った。次に、抽出したn-ヘキサンを、メノウ乳鉢上で乾燥させた。次に、得られた乾燥物と0.05gの臭化カリウムとで錠剤を作り、かかる錠剤中のシリコン化合物の量を、ビームコンデンサー型FT-IR（パーキンエルマー社製：商品名「PARAGON1000」）にて測定した。そして、得られた測定結果から、検量線

を用いて粘着シートの単位面積あたりのシリコン化合物の含有量を求めた（測定限界  $50 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ）。

測定限界以下のものは、表中、NDで示した。

【0149】

#### [5]イオン量

貼着体作成から30日間、平均温度約23℃、平均湿度約65%RHの環境下に、貼着体を放置した。放置後、まず、貼着体を3×3cmの四角形に裁断した。次に、粘着シートを剥離シートから剥離した。次に、80℃、20mlの純水を用いて、粘着シートについて、30分間抽出操作を行った。次に、抽出に用いた水に対して、イオンクロマトアナライザー（横河電機社製：商品名「IC500」）を用いて、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ の各濃度を、分析、測定した。そして、得られた測定結果から、単位面積あたりで粘着シートが含有するこれらのイオンの総量を求めた（測定限界  $5 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ）。

測定限界以下のものは、表中、NDで示した。

【0150】

#### [6]発生ガス量

貼着体作成から30日間、平均温度約23℃、平均湿度約65%RHの環境下に、貼着体を放置した。放置後、まず、貼着体を5×4cmの四角形に裁断した。次に、粘着シートを剥離シートから剥離した。次に、粘着シートを、容量50mlのヘッドスペース瓶に入れた。次に、85℃のヘリウムガスを50ml/minで30分間ヘッドスペース瓶内に流しつつ、ヘッドスペース瓶から流出したガスを、-60℃に冷やしたテナックス捕集材を入れたパージアンドトラップ装置（日本分析工業社製、「JHS-100A」）で捕集した。次に、捕集したガスを、パイロライザーでガス化し、GC-MS（ヒューレットパッカード社製：商品名「5890-5971A」）で分析した。そして、得られた測定結果から、単位面積あたりの粘着シートの発生ガス量を求めた（測定限界  $20 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ）。

測定限界以下のものは、表中、NDで示した。

【 0 1 5 1 】

[ 7 ] 糊残り

粘着シートを各種被着体に貼着した後、70℃で1日間保存し、糊残り性を目視評価した。粘着シートを剥離後、被着体への糊移行の全くないものを◎として評価し、被着体への糊移行が僅かにあるものを○として評価し、被着体への糊移行が部分的にあるものを△として評価し、被着体へ糊が完全に移行しているものを×として評価した。

【 0 1 5 2 】

[ 8 ] 直径0.1 μm以上の塵の発塵度

貼着体作成から30日間、平均温度約23℃、平均湿度約65%RHの環境下に、貼着体を放置した。放置後、直径0.1 μm以上の塵を対象として、半導体製造装置・材料国際協会Doc. No. 2362に準じ、以下のように揉み、擦り、引き裂き揉みの3項目の試験を行い、これらの結果を総合して評価した。

【 0 1 5 3 】

揉み：A5判の貼着体を15秒間に1回の割合で、200秒間揉んだ。

擦り：A5判の貼着体を2枚用意し、貼着体の表と裏を重ね合わせ、これを10秒間に3回の割合で、200秒間、手で擦り合わせた。

引き裂き揉み：A5判の貼着体4カ所（4cm間隔）を、5秒間に1回引き裂き、その後揉みテストと同じ要領で、180秒間揉んだ。

【 0 1 5 4 】

[ 9 ] ラベリング適性

リンテック社製ラベリングマシンMD-1を使用し、1分間に10枚の粘着ラベルを繰り出し、粘着ラベルが正常に繰り出されるかどうかを観察した。粘着ラベルが正常に繰り出し可能な場合には◎として評価し、粘着ラベル繰り出しの際、正常に繰り出すためには繰り出し速度の低下が必要な場合には△として評価し、正常な繰り出しができない場合には×として評価した。

【 0 1 5 5 】

[ 10 ] 表面抵抗率の測定

まず、比較例2の粘着シートおよび実施例10での帯電防止層を設けた粘着シ

ートを、平均温度約 2 3℃、平均湿度 6 5 % R H の環境下に 2 4 時間放置した。

【 0 1 5 6 】

放置後、前記粘着シートを 1 0 × 1 0 c m の四角形に裁断した。

その後、J I S K 6 9 1 1 に準拠して、粘着剤層表面について、表面抵抗率測定機（アドバンテスト社製、「R - 1 2 7 0 4」）を用いて表面抵抗率を測定した。

【 0 1 5 7 】

[11] 剥離帯電圧

実施例 1 0 および比較例 2 で製造した貼着体について、貼着体作成後から 3 0 日間、平均温度約 2 3℃、平均湿度 6 5 % R H の環境下に放置した。放置後、まず、貼着体を 1 0 × 1 0 c m の四角形に裁断した。次に、粘着シートを剥離シートから 5 0 0 m m / m i n で剥離した。このとき、粘着シートに帯電した帯電電位を 5 0 m m の距離から集電式電位測定機（春日電機社製、「K S D - 6 1 1 0」）により、2 3℃、湿度 6 5 % R H の環境下で測定した（測定下限値 0 . 1 k V）。

上記の特性評価の結果を表 2、表 3 に示す。

【 0 1 5 8 】

【表 2】

表 2

	剥離面の 筆記性	剥離面の 滑り	剥離力 0.3m/min [mN/50mm]	シリコーン量 [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	イオン量	発ガス量	糊残り	発塵度 [個/1]	ペーリング 適性
実施例1	◎	◎	90	ND	ND	ND	◎	0	◎
実施例2	◎	◎	90	ND	ND	ND	◎	0	◎
実施例3	◎	◎	120	ND	ND	ND	◎	0	◎
実施例4	◎	◎	110	ND	ND	ND	◎	0	◎
実施例5	◎	◎	130	ND	ND	ND	◎	0	◎
実施例6	◎	◎	150	ND	ND	ND	◎	0	△
実施例7	◎	◎	140	ND	ND	ND	◎	0	◎
実施例8	◎	◎	110	ND	ND	ND	◎	0	◎
実施例9	◎	◎	120	ND	ND	ND	◎	0	◎
実施例10	◎	◎	90	ND	ND	ND	◎	0	◎
実施例11	◎	◎	190	ND	ND	ND	◎	0	△
比較例1	◎	◎	200	ND	ND	ND	×	0	△
比較例2	×	×	100	6500	ND	ND	×	1200	◎
比較例3	◎	◎	520	ND	ND	ND	◎	0	×

【 0 1 5 9 】

【表 3】

表 3

	表面抵抗率 [ $\Omega$ ]	剥離帯電圧 [kV]
実施例10	$1.0 \times 10^5$	ND
比較例2	$1.0 \times 10^{14}$	5

【 0 1 6 0 】

表 1 および表 2 から明らかなように、本発明の貼着体では、剥離力がいずれも小さく、良好な剥離性が得られた。また、粘着剤面へのシリコン化合物の移行も検出されなかった。さらに糊残りもなかった。特に、剥離剤層を構成するポリオレフィン樹脂の密度が  $0.94 \text{ g/cm}^3$  以下で、かつ、剥離剤層の粘着剤層との接合面の濡れ張力が  $33 \text{ mN/m}$  以下の貼着体（実施例 1 ～ 5、および実施例 7 ～ 10）は、特に優れた性能を有していた。

これに対し、比較例の貼着体は、性能に劣るものであった。

【 0 1 6 1 】

また、表 3 から明らかなように、実施例 10 の貼着体は、比較例 2 の貼着体に比べて表面抵抗値が小さく、また、剥離帯電もほとんどないことがわかった。

【 0 1 6 2 】

以上の結果から、粘着剤層の構成材料としてポリウレタン樹脂を用い、かつ、剥離剤層の構成材料として所定の条件を満足するポリオレフィン樹脂を用いることで、シリコン化合物による悪影響を与え難く、剥離シートからの剥離が軽く、作業性のよい貼着体を提供することができることがわかった。

【 0 1 6 3 】

また、上記のような構成にすることにより、糊残りがなく優れた剥離性を有する貼着体を実現できることがわかった。このような貼着体は、剥離帯電や、剥離面の樹脂の脱落もないといった優れた特性を併せ持つことが可能であるというこ

とも確認された。

【 0 1 6 4 】

また、本実施例の貼着体は、粘着剤面へのシリコン化合物の移行も殆どないので、シリコンコンタミネーションを嫌うハードディスクドライブ（HDD）、半導体、リレーその他の電子機器・電子部品の製造・組み立て工程および、製品に用いるときに好適であることが確認された。

【 0 1 6 5 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、シリコン化合物による悪影響を与え難く、剥離シートからの剥離が軽く、作業性のよい貼着体を提供することができる。

【 0 1 6 6 】

このような効果は、粘着剤層に含まれるポリウレタン樹脂や、剥離剤層に含まれるポリオレフィン樹脂の組成、分子量、密度等を調整したり、剥離剤層の形成条件を制御することにより、より顕著なものとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の貼着体の第 1 実施形態を示す概略断面図である。

【図 2】

本発明の貼着体の第 2 実施形態を示す概略断面図である。

【図 3】

本発明の貼着体の第 3 実施形態を示す概略断面図である。

【符号の説明】

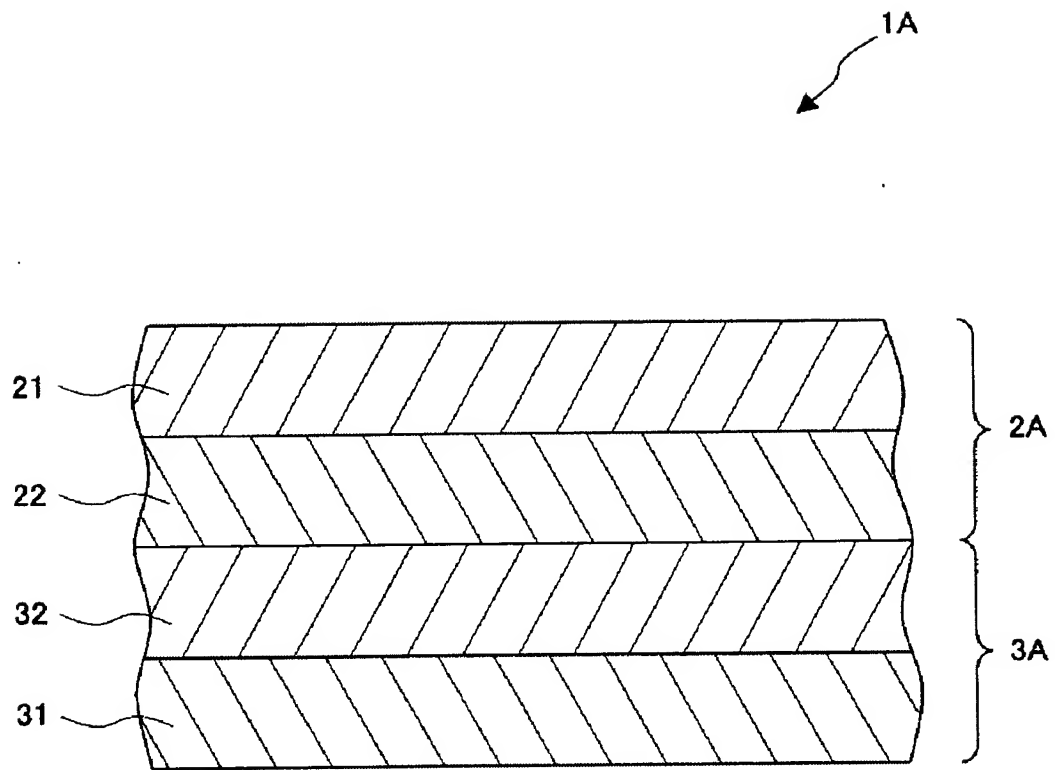
1 A、1 B、1 C	貼着体
2 A、2 B	粘着シート
2 1	粘着シート基材
2 2	粘着剤層
2 3	帯電防止層
3 A、3 B	剥離シート

- 3 1            剥離シート基材
- 3 2            剥離剤層
- 3 3            接着増強層

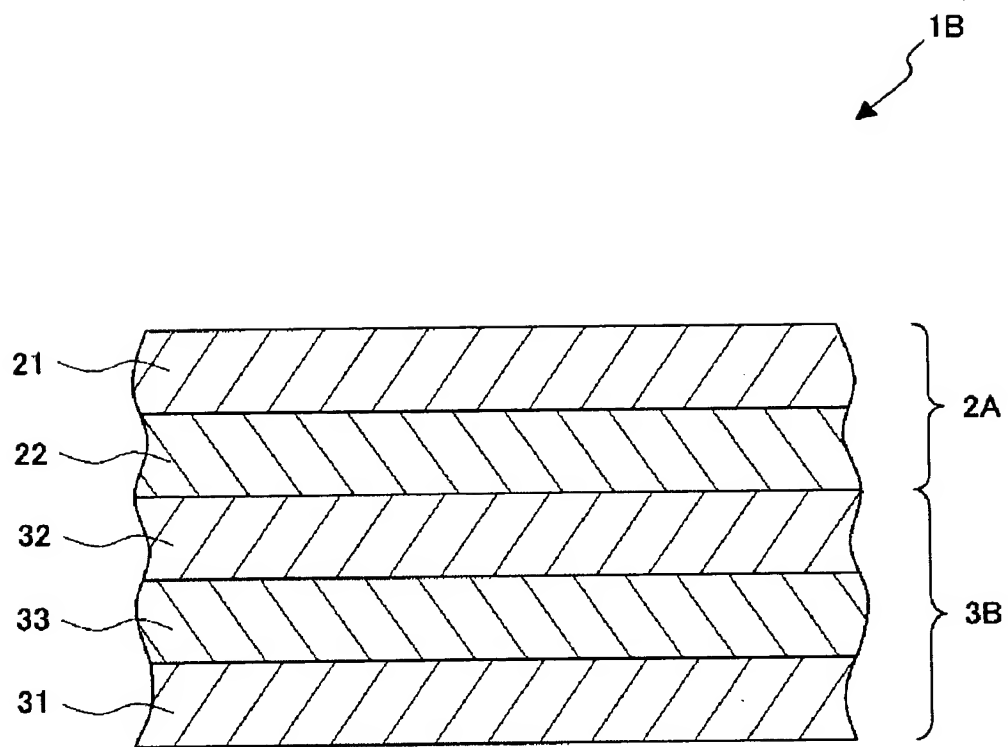


【書類名】 図面

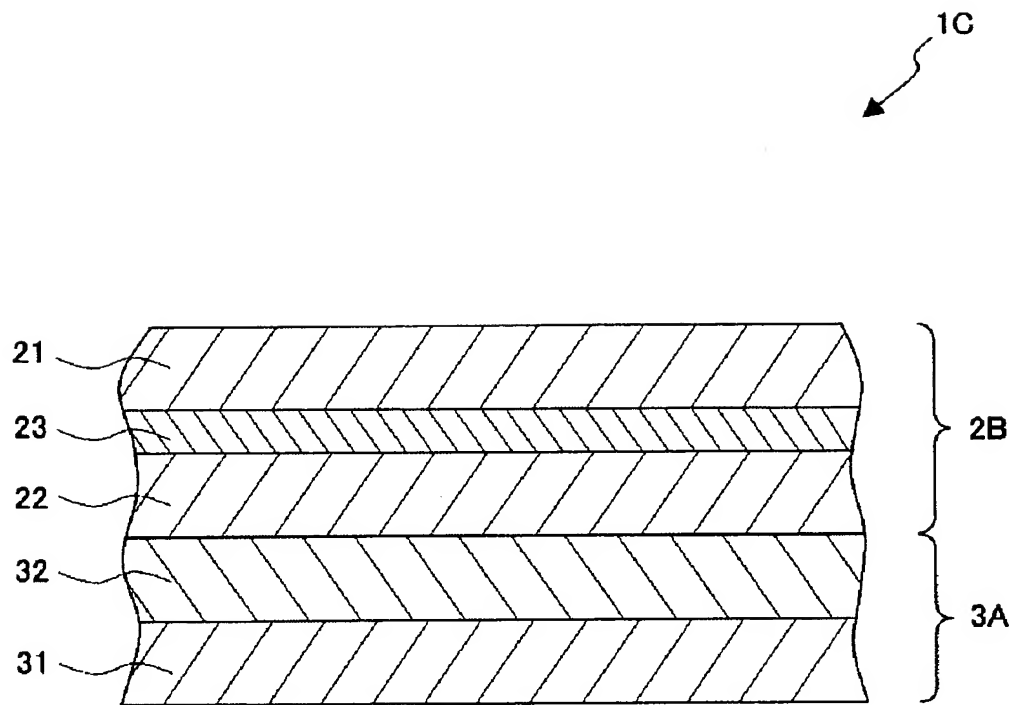
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコン化合物による悪影響を与え難く、粘着剤層と剥離剤層との境界で剥離する際の剥離力が小さい貼着体を提供すること。

【解決手段】 本発明の貼着体 1 A は、粘着シート 2 A と剥離シート 3 A とで構成されている。粘着シート 2 A は粘着シート基材 2 1 と粘着剤層 2 2 とを有している。剥離シート 3 A は、剥離シート基材 3 1 と剥離剤層 3 2 とを有している。剥離剤層 3 2 は、密度が  $0.94 \text{ g/cm}^3$  以下のポリオレフィン樹脂で構成されている。また、剥離剤層 3 2 の粘着剤層 2 2 との接合面は、J I S K 6 7 6 8 で規定される濡れ張力が  $33 \text{ mN/m}$  以下である。

【選択図】 図 1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 2 1 5 6
受付番号	5 0 2 0 1 2 9 1 4 7 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 8 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000102980]

1. 変更年月日 1990年 8月13日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都板橋区本町23番23号  
氏 名 リンテック株式会社